



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104769050 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201380057480. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 31

*C09D 5/16*(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/722948 2012. 11. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/067647 2013. 10. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/074376 EN 2014. 05. 15

(71) 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·阿什莫 D·拉根艾拉

B·普拉努耶尔

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 徐舒

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

含有 DCOIT 的控制释放组合物

(57) 摘要

一种组合物,其含有 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉-3- 酮和表面积为至少 700m<sup>2</sup>/g 的活性碳。

1. 一种组合物,其包含 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮和表面积为至少  $700\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中活性碳与 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮的重量比是 1.5 : 1 到 10 : 1。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮和所述活性碳存在于船舶涂料中。

4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中所述船舶涂料包含 0.5wt% 到 4wt% 的 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮和 1.5wt% 到 16wt% 的活性碳。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述活性碳的表面积是  $800\text{m}^2/\text{g}$  到  $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中所述船舶涂料是污损释放涂料。

7. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中所述船舶涂料是自抛光涂料。

8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中所述自抛光涂料是金属丙烯酸酯共聚物涂料。

9. 根据权利要求 5 所述的组合物,其中活性碳与 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮的所述重量比是 2 : 1 到 8 : 1。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物,其中所述船舶涂料包含 1wt% 到 3.5wt% 的 4,5- 二氯 -2- 正辛基异噻唑啉 -3- 酮和 2wt% 到 12wt% 的活性碳。

## 含有 DCOIT 的控制释放组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有 4,5-二氯-2-正辛基异噻唑啉-3-酮 (4,5-dichloro-2-n-octylisothiazolin-3-one, DCOIT) 的控制释放组合物。

### 背景技术

[0002] 含有 DCOIT 的控制释放组合物公开于美国专利第 6,676,954 号中。然而,需要以较低速率释放 DCOIT 的控制释放组合物。

[0003] 本发明所解决的问题是提供一种改进的控制释放调配物,其提供 DCOIT 的长期控制释放。

### 发明内容

[0004] 本发明涉及包含 4,5-二氯-2-正辛基异噻唑啉-3-酮和表面积为至少 700m<sup>2</sup>/g 的活性碳的组合物。

### 具体实施方式

[0005] 除非另外规定,否则温度以摄氏度 (°C) 计,百分比的提及是重量百分比 (wt%),并且 DCOIT 的量和比率是按活性成分计。如本文所使用,当粒子集具有某一值的 D50 时,那么 50 体积百分比的粒子具有小于或等于所述值的直径。对于非球形粒子来说,直径是最大尺寸。船舶涂料组合物是能够在船舶物件的表面上形成干燥涂层的涂料组合物。在形成干燥涂层之后,即使当一些或全部经涂布的表面保持在水下大量的时间(即每天至少一个小时)时,干燥涂层也将粘着于表面持续有用地长的时间。船舶物件是在其中一些或全部物件在水下持续大量的时间的环境中投入使用的那些物件。船舶物件的实例包括船、码头、船坞、桩、鱼网、热交换器、水坝以及管道结构,如进口滤网。优选地,衬底是船舶物件。

[0006] 海水是来自大海或海洋的水。平均来说,世界海洋中的海水具有约 3.5wt% 的盐度和 1.025g/ml 的海洋表面平均密度。人工海水是水与溶解的矿物质盐的混合物,其模拟海水。人工海水的实例是可购自 RICCA (ASTM D1141) 的合成海水。

[0007] 优选地,DCOIT 和活性碳存在于船舶涂料中,即涂布于船舶物件上。优选地,在涂布于船舶物件表面上之前,将 DCOIT 和活性碳添加到液体船舶涂料调配物中。在本发明的一个优选实施例中,将 DCOIT 和活性碳分别添加到液体船舶涂料组合物中。在本发明的一个优选实施例中,DCOIT 和活性碳在添加到液体船舶涂料组合物中之前组合。通过将呈熔融物或溶液形式的 DCOIT 与活性碳混合,DCOIT 可以吸附在活性碳上。对于 DCOIT 来说适合的溶剂是溶解 DCOIT、不使其去稳定化并且不与活性碳反应的任何溶剂。适合的溶剂包括醇,如甲醇、乙醇以及丙醇;酯,如乙酸乙酯和乙酸丁酯;酮,如丙酮、甲基异丁基酮以及甲基异戊基酮;二甲苯;矿油精;以及腈,如乙腈。优选的溶剂是 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 醇、二甲苯以及矿油精。优选地,使 DCOIT 在与活性碳或液体船舶涂料混合之前在溶剂中溶解或成浆液。

[0008] 用于船舶涂料的衬底可以是未经涂布的表面,例如船舶物件或船舶物件表面上的

另一种涂层,例如表面上的底涂剂或涂料的底层。优选地,船舶涂层是环氧树脂涂层、自抛光涂层(例如金属丙烯酸酯共聚物涂料,典型地并有锌或铜羧酸盐基团,或硅烷基丙烯酸酯共聚物涂料)或污损释放涂层(例如硅酮涂料)。船舶涂料组合物包含粘合剂和溶剂以及任选地其它成分。所述溶剂可以是有机溶剂或水。其它成分可以包括无机颜料、有机颜料或染料以及天然树脂。水基涂料还可以含有聚结剂、分散剂、表面活性剂、流变改性剂或粘着促进剂。溶剂基涂料还可以包括增量剂、塑化剂或流变改性剂。典型的船舶涂料组合物包含 5% 到 30% 的粘合剂,至多 15% 的松香/改性松香,0.5% 到 5% 的塑化剂,0.1% 到 2% 的防沉剂,5% 到 60% 的溶剂,至多 65% 的氧化亚铜,至多 30% 的颜料(不同于氧化亚铜)以及至多 15% 的船舶防污剂(包括 DCOIT)。优选地,船舶涂料含有至少 0.5wt% 的 DCOIT,优选是至少 0.8wt%,优选是至少 1wt%,优选是至少 1.2wt%,优选是至少 1.4wt%,优选是至少 1.6wt%,优选是至少 1.8wt%,优选是至少 2wt%;优选地,船舶涂料含有不超过 5wt% 的 DCOIT,优选是不超过 4.5wt%,优选是不超过 4wt%,优选是不超过 3.5wt%,优选是不超过 3wt%,优选是不超过 2.5wt%,优选是不超过 2wt%,优选是不超过 1.8wt%。优选地,船舶涂料含有至少 1wt% 的活性碳,优选是至少 1.5wt%,优选是至少 2wt%,优选是至少 2.5wt%,优选是至少 3wt%,优选是至少 3.5wt%;优选地,船舶涂料含有不超过 20wt% 的活性碳,优选是不超过 16wt%,优选是不超过 14wt%,优选是不超过 12wt%,优选是不超过 10wt%,优选是不超过 8wt%。

[0009] 优选地,活性碳与 DCOIT 的重量比是至少 1 : 1,优选是至少 1.5 : 1,优选是至少 2 : 1,优选是至少 2.5 : 1,优选是至少 3 : 1;优选地,所述重量比不超过 12 : 1,优选是不超过 10 : 1,优选是不超过 8 : 1,优选是不超过 6 : 1,优选是不超过 5 : 1,优选是不超过 4.5 : 1。优选地,自抛光涂层中活性碳与 DCOIT 的重量比是 1.5 : 1 到 5 : 1,优选是 2 : 1 到 4 : 1。优选地,污损释放涂层中活性碳与 DCOIT 的重量比是 2 : 1 到 10 : 1,优选是 2 : 1 到 8 : 1,优选是 3 : 1 到 8 : 1。

[0010] 优选地,船舶涂层的湿膜厚度是至少 25 微米,优选是至少 50 微米,优选是至少 100 微米,优选是至少 200 微米;优选是不超过 500 微米,优选是不超过 400 微米,优选是不超过 300 微米。预期湿涂层固化后所形成的干膜的厚度将比湿厚度小对应于湿涂层材料的溶剂含量的量。优选地,船舶涂层的干(固化)膜厚度是至少 20 微米,优选是至少 40 微米,优选是至少 80 微米,优选是至少 160 微米;优选是不超过 400 微米,优选是不超过 320 微米,优选是不超过 240 微米。

[0011] 适合的活性碳包括例如碳,如衍生自煤、木材、椰子壳、木质素或动物骨的碳。活性碳可以通过物理处理或化学处理产生。物理处理需要以下过程的组合:在 600℃ 到 900℃ 范围内的温度下在缺氧条件下使碳碳化、热解;以及在高于 250℃ 的温度下用氧化气氛(二氧化碳、氧气或蒸汽)暴露碳化的碳。化学活化需要在碳化之前用以下特定化学物质浸渍原材料:酸、强碱或盐(例如磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钙以及氯化锌 25%);继而在较低温度(450℃ 到 900℃)下进行碳化。特别优选的是高表面积“活性”碳,如通过直接化学活化制备的碳。关于这些活性碳和其制备方法的其它一般和具体细节可以查询石油衍生碳(Petroleum Derived Carbons)(T.M. 奥格雷迪(T.M. O'Grady)和 A.N. 温涅伯格(A.N. Wennerberg)著),《美国化学学会讨论会丛刊》(American Chemical Society Symposium Series),第 303 卷,J.D. 巴夏(J.D. Bacha)等人编,美国化学学会出版物

(American Chemical Society Publications), 华盛顿哥伦比亚特区 (Washington, D. C.), (1986)。优选地, 活性碳的表面积是至少  $750\text{m}^2/\text{g}$  (通过 BET 方法测量), 优选是至少  $800\text{m}^2/\text{g}$ , 优选是至少  $900\text{m}^2/\text{g}$ , 优选是至少  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 优选是至少  $1200\text{m}^2/\text{g}$ ; 优选是不超过  $2500\text{m}^2/\text{g}$ , 优选是不超过  $2200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0012] 优选地, 仅在与 DCOIT 或船舶涂料调配物组合之前, 活性碳的平均粒度 (例如 D50) 是不超过 100 微米 (0.1mm), 优选是不超过 50 微米, 优选是不超过 40 微米, 优选是不超过 35 微米, 优选是不超过 30 微米, 优选是不超过 25 微米, 优选是不超过 20 微米; 优选是至少 5 微米, 优选是至少 10 微米。

[0013] 实例

[0014] 经 GERSTEL TWISTER 聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 涂布的搅拌棒购自格斯特尔股份有限公司 (Gerstel GmbH)。所用的涂料是商购获得的 Interlux MICRON 66 涂料 (“M66”)、INTERSLEEK 970 涂料 (“P970”) 以及 INTERSLEEK 731 (“P731”), 并且除了添加如下文所描述的 DCOIT 之外, 根据制造商的说明将其混合。

[0015] 使用定轨振荡器 (美国红魔鬼公司 (Red Devil Inc, USA)) 将涂料与 DCOIT 和吸附剂混合并且使用不锈钢量规将其涂覆在莱尼塔纸 (Leneta paper) 或铝箔上 (湿膜厚度 500 微米)。使涂料干燥过夜。

[0016] 将适当载体上的纸 (20sq. cm 到 40sq. cm 的涂料表面) 浸没到含有 100ml 人工海水的 120ml 玻璃瓶中, 插入 Twister 搅拌棒, 并且将瓶子放置在搅拌混合器上。搅拌速率是 600rpm。在第 1 天、第 4 天、第 7 天、第 14 天以及第 21 天, 将 TWISTER 棒从瓶子中移出, 用纸巾擦拭并且放置到含有 1ml 乙腈的 HPLC 小瓶中。在  $35^\circ\text{C}$  下萃取吸附的杀生物剂 30min。在萃取之后, 再次擦拭棒并且将其放回具有海水/MAF 涂料的瓶子中。通过 HPLC 测量杀生物剂的浓度。通过化学工作站 (Chemstation) 软件控制装备有自动进样器、柱加热器以及二极管阵列检测器的安捷伦 (Agilent) 1200 HPLC。使用 Ultra C18 柱  $150 \times 4.6\text{cm}$  (瑞斯泰克公司 (Restek Inc)) 分析 DCOIT。使用相同的等度条件 (70% 乙腈,  $2.3\text{ml}/\text{min}$ )。在 280nm 下检测到 DCOIT。使用外部标准技术来对所释放的杀生物剂进行定量。基于先前校准, 估计 Twister 搅拌棒容量是 400 微克。以涂料组合物中的 DCOIT 的重量计, 报告以重量百分比计的 DCOIT 的累积释放。

[0017] DCOIT 的累积释放 (截止指定天释放的总 DCOIT%)

[0018]

| 涂料/DCOIT/碳                       | 第 1 天 | 第 3 天 | 第 7 天 | 第 14 天 | 第 21 天 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| I731/1.2% DCOIT/4.8% SN-20       | 0.67  | 1.99  | 3.05  | 4.25   | 5.26   |
| I731/1.2% DCOIT/4.8% RG-C        | 0.74  | 1.45  | 2.23  | 2.78   | 3.60   |
| I731/1.2% DCOIT/4.8% HD          | 0.57  | 1.29  | 1.72  | 2.34   | 2.84   |
| I731/1.2% DCOIT/4.8% CGP SUPER   | 0.64  | 1.42  | 2.37  | 3.33   | 3.81   |
| I731/1.2% DCOIT/4.8% KB-G        | 0.74  | 1.68  | 2.54  | 3.46   | 4.53   |
| 注释：在所需 4:1 装载下 G-60 与 I731 涂料不相容 |       |       |       |        |        |
| I731/2% DCOIT-对照                 | 6.94  | 12.9  | 17.1  | 19.6   | 21.2   |
| I970/1% DCOIT/2% G-60            | 4.53  | 8.91  | 13.3  | 16.7   | 20.2   |
| I970/1% DCOIT/2% KB-G            | 2.28  | 4.78  | 6.99  | 8.64   | 10.9   |
| I970/1% DCOIT/2% KB-WJ           | 2.82  | 5.09  | 7.85  | 11.2   | 13.1   |
| I970/1% DCOIT/4% G-60            | 2.41  | 4.69  | 7.03  | 8.95   | 11.2   |
| I970/1% DCOIT/4% KB-G            | 1.06  | 2.31  | 3.22  | 3.88   | 4.99   |
| I970/1% DCOIT-对照                 | 8.33  | 15.6  | 21.7  | 27.0   | 31.1   |
| SPC /1% DCOIT/3% KB-G            | 1.57  | 4.60  | 6.53  | 8.40   | 11.1   |
| SPC/1% DCOIT-对照                  | 5.52  | 9.79  | 14.3  | 17.5   | 21.7   |
| I731/1% DCOIT/3% KB-G            | 0.77  | 1.55  | 1.96  | 2.77   | 3.31   |
| I731/1% DCOIT/3% S-51            | 3.25  | 6.06  | 7.93  | 9.27   | 10.2   |
| I731/1% DCOIT/3% PAC 200         | 1.00  | 1.99  | 2.68  | 3.12   | 3.50   |
| I731/1% DCOIT/3% HD              | 0.28  | 0.86  | 1.46  | 2.01   | 2.45   |
| I731/1% DCOIT--对照                | 7.27  | 12.7  | 15.0  | 16.1   | 16.2   |
| I970/1% DCOIT/3% KB-G            | 1.32  | 2.92  | 4.04  | 5.32   | 6.45   |

[0019]

|                          |      |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| I970/1% DCOIT/3% S-51    | 2.33 | 4.03 | 5.92 | 7.70 | 9.41 |
| I970/1% DCOIT/3% PAC 200 | 0.85 | 1.32 | 2.07 | 2.89 | 3.59 |
| I970/1% DCOIT/3% HD      | 0.92 | 1.78 | 2.46 | 2.79 | 3.54 |
| I970/1% DCOIT--对照        | 4.95 | 9.70 | 14.0 | 16.9 | 20.8 |

[0020] 注释：

[0021] DCOIT 来自 SEANINE 211N 杀生物剂（陶氏化学公司 (Dow Chem. Co.)），30% DCOIT 于二甲苯中

[0022] “SPC”涂料是 MICRON 66 涂料（国际涂料 (International Paints)），湿厚度 254 微米

[0023] “I970”是 INTERSLEEK 970FRC 涂料（国际涂料），湿厚度 127 微米

[0024] “I731”是 INTERSLEEK 731FRC 涂料（国际涂料），湿厚度 127 微米

[0025] 活性碳

[0026]

| 缩写    | 全称              | 表面积, m <sup>2</sup> /g |
|-------|-----------------|------------------------|
| HD    | 纽恰尔 (Nuchar) HD | 1500-1900              |
| SN-20 | 纽恰尔 SN-20       | 1400-1800              |

|           |                       |           |
|-----------|-----------------------|-----------|
| RG-C      | 纽恰尔 RG-C              | 1400-1800 |
| CGP SUPER | 诺芮特 (Norit) CGP SUPER | 1500-1700 |
| KB-G      | 达寇 (Darco) KB-G       | 1700      |
| KB-WJ     | 达寇 KB-WJ              | 1800      |
| G-60      | 达寇 G-60               | 600       |
| S-51      | 达寇 S-51               | 650       |
| PAC 200   | 诺芮特 PAC 200           | 1000-1150 |

[0027] 数据表明,当 DCOIT 与表面积大于  $650\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳组合时,获得好得多的控制释放。